

No title available**Publication number:** JP5254065 (A)**Publication date:** 1993-10-05**Inventor(s):****Applicant(s):****Classification:**

- international: **B29C55/12; B29C65/40; B32B15/08; B32B15/09; B32B27/08;
B32B27/36; B32B37/00; B32B37/06; B29K67/00; B29L7/00;
B29C55/12; B29C65/40; B32B15/08; B32B27/08; B32B27/36;
B32B37/00; B32B37/06; B29C55/12; (IPC1-7): B32B27/08;
B29C55/12; B29C65/40; B29D9/00; B32B15/08; B32B31/26;
B29K67/00; B29L7/00**

- European:

Application number: JP19920086671 19920311**Priority number(s):** JP19920086671 19920311**Also published as:** **JP3134475 (B2)****Abstract of JP 5254065 (A)**

PURPOSE: To develop good moldability and slip properties at the time of the lamination with metal and at the time of drawing processing after lamination by laminating a polymer film whose glass transition temp. is specified to a film composed of a copolyester having a specific m.p. CONSTITUTION: A film for a metal laminate is obtained by laminating a film composed of a polymer with a glass transition temp. of 85 deg.C or higher on a film composed of copolyester with an m.p. of 140–200 deg.C. As copolyester, a copolymer containing 5mol% or more of polyethylene terephthalate and polyhexamethylene terephthalate is especially pref. The surface max. roughness R_t of the copolyester film is pref. 1μm or less because it can be prevented that air enters the gap between metal and the film.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-254065

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 32 B 27/08		7258-4F		
B 29 C 55/12		7258-4F		
	65/40	2126-4F		
B 29 D 9/00		7141-4F		
B 32 B 15/08	N			

審査請求 未請求 請求項の数7(全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-86671	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成4年(1992)3月11日	(72)発明者	網島 研二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	黒目 泰一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	山内 英幸 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(74)代理人	弁理士 伴 俊光

(54)【発明の名称】 金属ラミネート用フィルム及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】 融点が140～200℃の共重合ポリエスチルからなるフィルムの上に、ガラス転移温度Tgが85℃以上であるポリマーからなるフィルムを積層してなる金属ラミネート用フィルム。

【効果】 金属板との接着性、成形性、耐衝撃性に優れ、内容物の味を長期保存でも変質させないようにできる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点が140～200℃の共重合ポリエスチルからなるフィルムの上に、ガラス転移温度Tgが85℃以上であるポリマーからなるフィルムを積層してなる金属ラミネート用フィルム。

【請求項2】 前記共重合ポリエスチルが、ポリブチレンテレフタレートまたはポリヘキサメチレンテレフタレートを主成分とする請求項1の金属ラミネート用フィルム。

【請求項3】 前記ガラス転移温度Tgが85℃以上のポリマーが、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、ポリエチレンナフタレート、又はそれらの共重合体、あるいは該重合体とポリブチレンテレフタレートとのアロイである請求項1又は2の金属ラミネート用フィルム。

【請求項4】 80℃で30分加熱した時の揮発成分が5μg/g以下である請求項1ないし3のいずれかに記載の金属ラミネート用フィルム。

【請求項5】 d-リモネンの吸着が20μg/g以下である請求項1ないし4のいずれかに記載の金属ラミネート用フィルム。

【請求項6】 前記共重合ポリエスチルとガラス転移温度Tgが85℃以上のポリマーとを共押出・キャスト後、100～200℃で加熱処理することを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の金属ラミネート用フィルムの製造方法。

【請求項7】 前記共重合ポリエスチルフィルム面に金属板を直接加熱接着後、徐冷して微細結晶化させることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の金属ラミネートフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属ラミネート用フィルム及びその製造方法に関し、さらに詳しくは金属とラミネート時およびラミネート後に絞り成形加工、しごき成形加工する際ににおいて良好な接着剤、成形性、滑り性を発揮し、さらに飲料缶、食缶として用いた時に充填物の味を変質させない金属ラミネート用フィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、飲料用金属缶の内面および外面の腐蝕防止には熱硬化性塗料を塗布することが多い。一方、熱可塑性樹脂フィルムを金属板に加熱ラミネートし、これを絞り成形加工やしごき成形加工することによって缶状に成形することが提案されている。熱可塑性樹脂フィルムとしてはポリオレフィンフィルム、共重合ポリエスチルフィルム、接着剤付ポリエスチルフィルムなどが提案されている。たとえば特公平2-58094号公報にはポリエチレンテレフタート(PET)フィルムを熱ラミネート後急冷することにより金属ラミネート側

10

20

30

40

50

2

は無配向に、反対側には二軸配向を残すというフィルム被覆金属板の製造方法が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ポリオレフィンフィルムでは耐熱性、耐食性、保香性に劣り、共重合ポリエスチルフィルムでは絞り成形やしごき成形時にプラグにフィルムが粘着して均一な成形が出来ず、その結果フィルムに亀裂が入りやすくなったりプラグが抜けにくくなり成形速度が上がらず、また接着剤によるラミネートではコストが上昇し、接着剤層の絞り成形性・しごき成形性が悪く、亀裂が入り耐食性などに問題があった。またPETフィルムを熱ラミネートする方法ではラミネート温度を高く設定する必要があるために金属板のダメージ、特にプリキ板等のメッキ層の損傷が大きく、またPET単体ではそれ自体の成形性も不良のため一般的の飲料用缶のような深絞りに対応する上で大きな問題があった。

【0004】 本発明は、かかるフィルム被覆金属板の絞り成形、しごき成形において、金属ラミネート用フィルムと金属板との加熱ラミネート時の適性、特に滑り性を改良し、また成形時の接着性、成形性を良好にし、さらに成形缶として用いた時に充填物の味を変質させない金属ラミネート用フィルム、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この目的に沿う本発明の金属ラミネート用フィルムは、融点が140～200℃の共重合ポリエスチルからなるフィルムの上に、ガラス転移温度Tgが85℃以上であるポリマーからなるフィルムを積層したものから成る。

【0006】 本発明における共重合ポリエスチルとは、ジカルボン酸とジオールとの重縮合で得られるコポリマーであって、ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等が挙げられ、ジオールとしては、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。これらジカルボン酸とジオールとを、それぞれ一種以上共重合した重合体であって、本発明の場合、特にポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレートを50モル%以上含有する共重合体が好ましい。

【0007】 代表的なコポリマーとしては、ポリブチレン(テレフタレート/イソフタル酸)、ポリ(ブチレン/ヘキサメチレン)テレフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/ナフタレート)などが挙げられる。このコポリエスチルの融解温度(融点)Tmは140～200℃である必要があり、好ましくは150～180℃の範囲のものがよい。Tmが140℃未満では成缶後のレトルト処理で金属との接着力が大幅に低下し、ま

た、 T_m が200℃を越えると金属との接着力が弱くなり、また金属と本発明フィルムとの間に空気をかみ込み、成形むらやクラック発生の原因ともなり好ましくない。

【0008】また上記コポリエステルは、耐加水分解性に優れたものでなくてはならず、このためには、エステル基濃度が比較的小さいことが必要で、ジオール成分にはエチレングリコールを本質的に含まず、エステル基間の炭素数は3以上、好ましくは4以上であることが必要である。

【0009】さらに上記コポリエステルは、結晶化度やガラス転移点がある程度高いことも必要で、結晶化度としては5~30%程度のものがよく、またガラス転移点は30℃以上、好ましくは35℃以上であるのが耐加水分解性に優れて好ましい。

【0010】さらにまた、本発明の共重合ポリエステルフィルムの表面最大粗さ R_t は、1μm以下であることが、金属との間に空気がかみ込むことを防止できるため好ましい。

【0011】次にガラス転移温度 T_g が85℃以上であるポリマーとは、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、ポリエチレンナフタレート、ポリメチルメタアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、又はそれらの共重合体、さらには該重合体、特にフェノキシ樹脂とポリブチレンテレフタレートとのアロイなどである。本発明の場合、共重合ポリエステルとの積層状態や層間接着力などの点から、ポリエステル系やポリカーボネート系のポリマーが好ましい。

【0012】ガラス転移温度 T_g が85℃未満と低いと、成缶後の内容充填物の味が60~80℃の長時間の加熱で変質しやすくなる。これは主として味の成分を選択吸着するためではないかと思われ、その1つの指標としてd-リモネンの吸着量が20μg/g以下であるのがよい。さらにこの高 T_g ポリマーの結晶性は高い方が吸着はしにくくなり好ましい。このためには、金属板と本発明フィルムとを180~230℃で加熱軟化させて、加圧密着させた後、急冷することなく徐冷しながら冷却し、この過程で主として高 T_g ポリマー層に1μm程度の微細な球晶を生成させ結晶化させるのがよい。結晶を微細化するために結晶核剤として S_1O_2 などを0.01~0.5%程度添加するのがよく、結晶化度としては10~60%，好ましくは20~50%と高くするのがよい。このように微細高結晶化にすることによって味の成分を選択吸着することができなく、さらには、成形工程、特にD I成形(Draw Ironing)のように材料をしごき成形するときには均一な成形ができるので好ましい。これは主としてしごき棒と本発明フィルムとのすべり性の良化と、本発明フィルムの剛性率の向上によるものと推定している。

【0013】次に、本発明フィルムの製造方法について述べるがこれに限定されるものではない。共重合ポリエステルと添加剤として平均粒径0.25μmの S_1O_2 を添加したガラス転移温度 T_g が85℃以上のポリマーとを公知の方法によって脱水乾燥させた後別々の押出機に供給して溶融し、しかし後、フィードblockにて2層に積層して通常の口金から吐出後、冷却ドラムにて冷却固化してキャストフィルムを得る。かくして得られた2層積層フィルムを、100~200℃に加熱されたオーブンに導入し、0.1~10分間ほど熱処理をしたのち巻き取る。この加熱処理は、フィルム中に溶存するガス、例えば、テトラヒドロフラン、ブタジエン、アルデヒドなどのガスを飛散させるのに必要な工程であり、80℃、30分処理での揮発成分が5μg/g以下になるようにすることによって充填物の味の変質を防ぐのである。

【0014】本発明フィルムの厚さは、5~250μm、好ましくは15~100μm、さらに好ましくは20~50μmの範囲である。5μm未満と薄いと耐食性、成形性等が不良になり、250μmを越えると成形性に劣るようになるためである。厚み構成比率としては、共重合ポリエステルフィルム層と、ガラス転移温度 T_g が85℃以上のポリマー層との厚み比率が好ましくは1/30~30/1、より好ましくは1/10~10/1の範囲のものがよい。共重合ポリエステルフィルム層の厚さとしては、1μm以上、好ましくは3μm以上の厚さが必要で、これは金属板の表面最大粗さ R_t の2倍以上の厚さとするために必要である。例えば厚さ30μmのフィルムでは、共重合ポリエステルフィルム層としては、3~27μmの厚さが好ましい。共重合ポリエステルフィルム層は主として接着性、耐衝撃性、耐レトルト性、成形性などによって決まり、高 T_g ポリマーフィルム層は主とし、味の変質、成形性、取り扱い性、熱変形性などによって決める。

【0015】上記製造工程の内特に、フィルム各層の結晶化度をコントロールするためには、選択したポリエステルの特性に応じて、冷却ドラム温度、延伸条件、熱処理条件の組み合せを適宜選択することができる。また、こうして得られたフィルムは必要に応じて一般的のコロナ処理、プラズマ処理、化学的処理など表面処理を施してもよい。特に味の変質防止に表面ぬれ張力を変えると役に立つことが多い。

【0016】本発明の金属ラミネート用フィルムは、絞り成形やしごき成形によって製造される金属缶の内面および外面被覆用に好適に用いることができる。またツーピース缶の蓋部分あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底の被覆用としても良好な金属接着性、成形性を有するため好ましく使用することができる。

【0017】[物性の評価方法]

(1) 結晶化度

シート断面を切出し、シート内各層のレーザーラマン発光法により測定された検出強度の半値幅を求め、そのポリエスチル樹脂の非晶状態と結晶状態での半値幅から結晶化度を算出した。また、金属板と溶解後、フィルムの密度を密度勾配管によって測定し、そのポリエスチル樹脂の非晶状態と結晶状態の密度から結晶化度を算出する方法でも求めた。

【0018】(2) 平均表面粗さ (R_a) および最大表面粗さ (R_t)

DIN 4768で規定されている触針式表面粗さ計HO MMEL-TESTER-T10型で測定する、カットオフ0.25mmでの中心線平均粗さ (R_a) および最大粗さ (R_t) で表す。

【0019】(3) 摩擦係数

$80 \times 150\text{ mm}$ のサンプルフィルムについて、高 T_g フィルム表面と 100°C に加熱したクロムメッキ鋼板を重ね合わせ、フィルムの上に 200 g の荷重を乗せて下側の鋼板を $200\text{ mm}/\text{分}$ の速度で引っ張った時の張力を荷重 200 g で割った値を摩擦係数とした。この値が5未満のときは○、5を越えるときは×とした。

【0020】(4) 成形性

ポリエスチルフィルムの共重合ポリエスチルフィルム面とSnメッキしたブリキ金属板とを $180 \sim 230^\circ\text{C}$ の温度で加熱・加圧ラミネートし、プレス成形機（センバ鉄工（株）製、VAS-33P型）で 100 kg/cm^2 の圧力で冷間成形を行い、径Dが 100 mm 、深さhが 130 mm の絞り比 (h/D) 1.3のカップを得た。このカップ内に1%の食塩水を入れ全体を 80°C に加熱して24時間放置後、缶内に発生するサビの状況から成形性を判断した。

○：サビの発生なし

△：1mm以下のサビが3個以内発生。

* × : 多数のサビ発生。

【0021】(5) 融点 T_m 、ガラス転移温度 T_g
走査型熱量計 (DSC-II型、パーキンエルマー社製) に、サンプル 10 mg をセットし、窒素気流下にて、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、ガラス状態からゴム状態への転移に基づくベースラインの変奇から比熱の変化温度を T_g とし、さらに昇温してゆき、結晶の融解に基づく吸热ピーク温度を T_m とした。

【0022】(6) 接着性

$180 \sim 230^\circ\text{C}$ に加熱された金属ロールとシリコングムロールの間に、本発明フィルムの共重合ポリエスチルフィルム面とSnメッキブリキ板とを合わせ、圧力 20 kg/cm^2 で加圧接着し、接着後空气中で冷却した。該ラミネート板のラミネート接着力を角度 180° での剥離テストにより求め、ラミネート接着力が 250 g/cm 以上とのときを○、それ未満のときは×とした。

【0023】(7) 耐衝撃性

上記(4)で成缶後、 125°C 、30分間高圧スチーム・レトルト処理後缶側面および缶底に缶外面からポンチで5ヶ所づつ衝撃を与えたのち、(4)と同様の加熱食塩水に24時間放置後、ポンチで衝撃を与えた部分のサビの発生を観察、測定し、該部分にサビが発生していないときは○、サビが1mm以下で3個以内のときは△、それ以上のサビが発生しているときは×とした。

【0024】(8) 味の変質

本来は感覚評価であるが、再現性のある正確なデータとするために、下記表1に示すように、 80°C 、30分加熱したときに発生する成分量と、d-リモネンの吸着量とで判断した。

【0025】

【表1】

味の変質	加熱発生成分 ($\mu\text{g/g}$)	d-リモネン吸着量 ($\mu\text{g/g}$)
○	5未満	20未満
△	5以上	20未満
△	5未満	20以上
×	5以上	20以上

【0026】(9) 挥発成分 ($\mu\text{g/g}$)

50 フィルム ($25\text{ }\mu\text{m} \times 150\text{ mm} \times 450\text{ mm}$) を 80°C

7

℃、30分間窒素気流中で加熱し追い出される成分をガスクロマトグラフィにより定量する。このガス量($\mu\text{g}/\text{g}$)をフィルム重さ(g)で割った値で示す。

【0027】(10)d-リモネンのフィルムへの吸着フィルム($25\mu\text{m} \times 150\text{mm} \times 450\text{mm}$)をd-リモネンの水溶液(20ppm)に常温で5日間浸漬し、このフィルムを 80°C 、30分間窒素気流中で加熱し追い出される成分をガスクロマトグラフィにより定量する。単位はガス量(μg)をフィルム重量(g)で割ったものである。

【0028】

【実施例】以下に、実施例、比較例により本発明をより具体的に説明する。

実施例1～10、比較例1、2(表2)

共重合ポリエステルとしてポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)(PBT/I:T:I=65/35)、ポリ(ブチレン/ヘキサメチレン)テレフタレート(PB/HT:B:H=50/50)、ポリブチレン(テレフタレート/ナフタレート)(PBT/N:T:N=50/50)、さらにポリエチレン(テレフタレート/イソフタレート)(PET/I:T:I=80/20)を用い、ガラス転移温度Tgが 85°C 以上のポリマーとして、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリシクロヘキサンジメチレン(テレフタレート/イソフタレート)(PCT/I:T:I=85/15)、ポリカーボネート(PC)、ポリブチレンテレフタレート70重量部とフェノキシ樹脂30重量%とのアロイ(PBTアロイ)を用いた。それぞれのポリマーを脱水乾燥後、押出機に供給し溶融後、複合アダプターで2種のポリマー融液を合流後、口金から2層積層シートを吐出させ、

10

20

30

8

60°C に保たれている冷却ドラムに密着冷却固化させてキャストシートを得た。このキャストシートを、さらに、 150°C で15秒間オーブン中で熱処理後巻取つた。かくして得られた2層シートは、厚み比 $25/5\mu\text{m}$ 、 $15/15\mu\text{m}$ 、 $5/25\mu\text{m}$ の構成からなる $30\mu\text{m}$ シートであった。なお、ガラス転移温度Tgが 85°C 以上のポリマーには、添加剤としてアエロジルS10(平均粒径 $0.8\mu\text{m}$)を 0.05重量\% 添加した。

【0029】かくして得られた2層積層シートの共重合

ポリエステル面(結晶化度 $15\sim25\%$ 、表面最大粗さRt=0.1~0.5μm)と、Snがメッキされているブリキ板(板厚 $300\mu\text{m}$ 、表面最大粗さRt=1μm)とを合わせて、 200°C で加熱・圧着ラミネート後、徐冷で結晶化させ、これを絞り比1.3に成るよう冷間成形を行い成缶した。かくして得られた缶の成形性、耐衝撃性、味の変質などについて評価を行い、表2のような結果を得た。

【0030】この様に、缶の充填物と接する側のポリマーのTgが 85°C 以上でないと味の変質がおこり、また、ポリエチレンテレフタレートのような接着性、耐衝撃性、耐加水分解性の悪いポリマーを用いた場合は、成形性のみならず耐衝撃性にも弱いものとなり実用性のなくなることがわかる。もちろん、同一ポリマーを用いても、加熱処理した方が味の変質がなく、また結晶核剤を添加した方が球晶サイズが小さいため耐衝撃性が向上することもわかる。なお比較例1および2とも、縦3倍、横3倍の二軸延伸後、 195°C で熱処理しても成形性、耐衝撃性が全く向上しないことも確認した。

【0031】

【表2】

	高 Tg A 層			共重合ポリエスチルB層			厚さ (μm)	熱処理 (A/B) (°C)	成形性	耐衝撃性	味の変質	接着性
	組成	Tg (°C)	添 加 料	組 成	Tm (°C)	Tg (°C)						
実施例1 P E N 100	S ₁ O ₂ 0. 05%	PBT/I	160	35	5/25	150	○	○	○	○	○	○
実施例2 P E N 100	S ₁ O ₂ 0. 05%	PB/HT	145	30	5/25	150	○	○	○	○	○	○
実施例3 P E N 100	S ₁ O ₂ 0. 05%	PBT/N	155	40	5/25	150	○	○	○	○	○	○
実施例4 PCT/I 90	S ₁ O ₂ 0. 05%	PBT/I	160	35	5/25	150	○	○	○	○	○	○
実施例5 P C 150	S ₁ O ₂ 0. 05%	PBT/I	160	35	5/25	150	○	○	○	○	○	○
実施例6 PBTアロイ 86	S ₁ O ₂ 0. 05%	PBT/I	160	35	5/25	150	○	○	○	△	○	○
実施例7 P E N 100	S ₁ O ₂ 0. 05%	PBT/I	160	35	15/15	150	○	○	○	○	○	○
実施例8 P E N 100	S ₁ O ₂ 0. 05%	PBT/I	160	35	25/5	150	○	○	○	○	○	○
比較例1 PET/I 65	S ₁ O ₂ 0. 05%	PET/I	205	65	5/25	150	×	×	×	×	×	×
比較例2 P E N 100	S ₁ O ₂ 0. 05%	PET/I	205	65	5/25	150	×	×	○	×	○	○
実施例9 P E N 100	S ₁ O ₂ 0. 05%	PBT/I	160	35	5/25	なし	○	○	△	○	○	○
実施例10 P E N 100	なし	PBT/I	160	35	5/25	150	△	△	○	○	○	○

【0032】

【発明の効果】本発明の金属ラミネート用フィルムによるとときは、特定の組成からなる低融点の共重合ポリエスチルフィルムの上に、高Tgのポリマー層を積層し、加熱処理するようにしたので、金属板との接着性、成形性、レトルト処理後の耐衝撃性などに優れているばかり

か、コーヒー、ジュースなどの内容充填物の味を高温(80°C)で保持しても変質しないことが可能となつた。したがって本発明フィルムは、飲料缶、食缶などの容器用の内ぱりおよび外ぱりフィルムとして用いることができる。また成形方式についても、D Iしごき成形法やDTR絞り成形缶にも用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	1 0 4	7148-4F		
31/26		7141-4F		
// B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 7:00		4F		